

(19)【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】特開2001-40092 (P2001-40092A) |

(43)【公開日】平成13年2月13日 (2001.2.13)

(54)【発明の名称】膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 77/18

77/50

C09D183/06

183/14

H01L 21/312

【FI】

C08G 77/18

77/50

C09D183/06

183/14

H01L 21/312 C

【審査請求】未請求 |

【請求項の数】 6

【出願形態】 O L

【全頁数】 12

(21)【出願番号】特願平11-215616

(22)【出願日】平成11年7月29日 (1999.7.29)

(71)【出願人】

(19)【Publication Office】Japanese Patent Office (JP)

(12)【Kind of Document】Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11)【Publication Number of Unexamined Application】Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 40092(P2001 - 40092A)

(43)【Publication Date of Unexamined Application】Heisei 13 year February 13 days (2001.2.13)

(54)【Title of Invention】COMPOSITION FOR FILM FORMATION AND MATERIAL FOR INSULATING FILM FORMATION

(51)【International Patent Classification 7th Edition】

C08G 77/18

77/50

C09D183/06

183/14

H01L 21/312

[FI]

C08G 77/18

77/50

C09D183/06

183/14

H01L 21/312 C

【Request for Examination】Examination not requested

【Number of Claims】 6

【Form of Application】 OL

【Number of Pages in Document】 12

(21)【Application Number】Japan Patent Application Hei 11 - 215616

(22)【Application Date】1999 July 29 day (1999.7.29)

(71)【Applicant】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 【発明者】

【氏名】 西川 通則

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 井上 靖健

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 角田 真由美

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 山田 欣司

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【テーマコード（参考）】 4J0354J0385F058

【FT-IR（参考）】 4J035 AA03 BA16 CA162 HA01 HBO
3 4J038 CG142 CH142 CH152 DL021 DL022 DL031 DL032
JC38 NA21 5F058 AA03 AA10 AC03 AF04 AG01 AH01 AH
(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物に関する。

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物の存在下で加水分解、縮合した化合物ならびに(B)下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を酸触媒の存在下で加水分解、縮合し

[Applicant Code] 000004178

[Name] JSR CORPORATION (DB 69-056-7144)

[Address] Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24

(72) [Inventor]

[Name] Nishikawa general rule

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

(72) [Inventor]

[Name] Inoue Kiyoshi health

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

(72) [Inventor]

[Name] Kakuta Mayumi

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

(72) [Inventor]

[Name] Yamada Kinji

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

[Theme Code (Reference)] 4J0354J0385F058

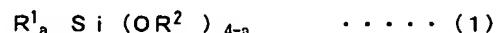
(57) [Abstract]

[Problem] It regards uniformity of coating and composition for film formation which is superior in low dielectric constant and mechanical strength and long term storage stability etc of solution as the interlayer insulating film material in semiconductor element etc.

[Means of Solution] (A) From group which consists of compound which is displayed with the below-mentioned General Formula (1) and compound which is displayed with the below-mentioned General Formula (2) compound of at least 1 kind which is chosen under existing of metal chelate compound hydrolysis, From group which consists of compound which is displayed with the compound and (B) below-mentioned General Formula (1)

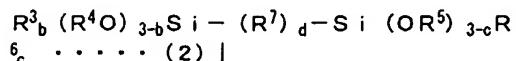
た化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物。

一般式 1



(R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0～2の整数を表す。)

一般式 2

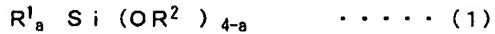


(R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子または-(CH₂)_nを示し、dは0または1を示し、nは1～6の数を示す。)

【特許請求の範囲】 |

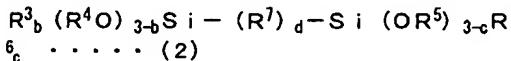
【請求項 1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物の存在下で加水分解、縮合した化合物ならびに(B)下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を酸触媒の存在下で加水分解、縮合した化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物。

一般式 1



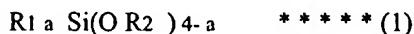
(R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0～2の整数を表す。)

一般式 2



which it condenses and the compound which is displayed with below-mentioned General Formula (2) compound of the at least 1 kind which is chosen under existing of acid catalyst hydrolysis: the decomposition for film formation which designates that compound which is condensed is included as feature.

General Formula 1



(R₁ hydrogen atom, shows fluorine atom or monovalent organic group, R₂ shows organic group of monovalent, a displays integer of the 0 to 2.)

General Formula 2

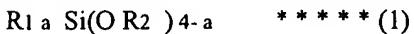


(R₃ and R₄ and R₅ and R₆, show organic group of identical or different and the respective monovalent, b and c, shows quantity of identical or different and the 0 to 2, R₇ shows oxygen atom or -(CH₂)_n, d shows the 0 or 1, n shows quantity of 1 to 6.)

[Claim(s)]

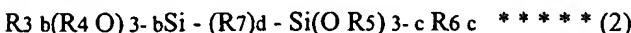
【Claim 1】 (A) From group which consists of compound which is displayed with the below-mentioned General Formula (1) and compound which is displayed with the below-mentioned General Formula (2) compound of at least 1 kind which is chosen under existing of metal chelate compound hydrolysis, From group which consists of compound which is displayed with the compound and (B) below-mentioned General Formula (1) which it condenses and the compound which is displayed with below-mentioned General Formula (2) compound of the at least 1 kind which is chosen under existing of acid catalyst hydrolysis: the decomposition for film formation which designates that compound which is condensed is included as feature.

General Formula 1



(R₁ hydrogen atom, shows fluorine atom or monovalent organic group, R₂ shows organic group of monovalent, a displays integer of the 0 to 2.)

General Formula 2



(R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子または-(CH₂)_n-を示し、dは0または1を示し、nは1～6の数を示す。)

【請求項2】 金属キレート化合物が下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。!



(R⁸はキレート剤、Mは金属原子、R⁹は炭素数2～5のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、fは金属Mの原子価、eは1～fの整数を表す。)

【請求項3】 酸触媒が有機酸であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 下記一般式(4)で表される溶剤を含むことを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。



(R¹⁰およびR¹¹は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはCH₃CO-から選ばれる1価の有機基を示し、R¹²はアルキレン基を示し、gは1～2の整数を表す。)

【請求項5】 さらにβ-ジケトン、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物および(メタ)アクリル系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項6】 請求項5の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

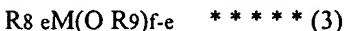
【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物に

(R₃ and R₄ and R₅ and R₆, show organic group of identical or different and the respective monovalent, b and c, shows quantity of identical or different and the 0 to 2, R₇ shows oxygen atom or -(CH₂)_n-, d shows the 0 or 1, n shows quantity of 1 to 6.)

[Claim 2] Metal chelate compound being below-mentioned general formula (3), composition for film formation which is stated in Claim 1 which designates that it is a compound which is displayed as feature.



(As for R₈ as for chelator and M as for metal atom and the R₉ carbon number 2 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 20 aryl group is shown, as for f atomic valency of metal M, as for e integer of 1 to f is displayed.)

[Claim 3] Composition for film formation which is stated in C laim 1 which designates that acid catalyst is organic acid as feature.

[Claim 4] Composition for film formation which is stated in C laim 1 which designates that solvent which is displayed with below-mentioned general formula (4) is included as feature.



(R¹⁰ and R¹¹, becoming independent respectively, shows organic group of the monovalent which is chosen from hydrogen atom, carbon number 1 to 4 alkyl group or CH₃CO-, the R¹² shows alkylene group, g displays integer of 1 to 2.)

[Claim 5] Furthermore composition for film formation which is stated in Claim 1 which designates that compound of at least 1 kind which is chosen from group which consists of compound and (meth) acrylic polymer which possess -diketone and polyalkylene oxide structure is added as feature.

[Claim 6] Material for insulating film formation which designates that it consists of composition for film formation of Claim 5 as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards composition for film formation, furthermore as for details, it regards uniformity of coating and composition for film formation which is superior in low dielectric constant and

に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率、CMP耐性に優れ、かつ保存安定性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

mechanical strength and long term storage stability etc of solution as the interlayer insulating film material in semiconductor element etc.

[0002]

[Prior Art] Until recently, silica (SiO₂) membrane which was formed with CVD method or other vacuum process as interlayer insulating film in semiconductor element etc, is used. It is designed in such a way that also insulating film of coated type which designates hydrolysis product of tetra alkoxysilane which is called SOG (Spin on Glass) membrane and, recently, from the fact that insulating film between uniform layer is formed as object, as main component is used. In addition, interlayer insulating film of low dielectric constant which designates polyorganosiloxane which is called organic SOG attendant upon semiconductor element or other trend to high integration, as main component is developed. But, electrically insulating property between conductor which is superior attendant upon the semiconductor element or other further trend to high integration and multilayering, is required, therefore, from the low dielectric constant and CMP resistance is superior, is designed in such a way that it can seek interlayer insulating film material which at same time is superior in storage stability.

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

[0003] Then, from coated type composition for insulating film formation of low dielectric constant is disclosed in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 181201 disclosure as interlayer insulating film material. As for this coated type composition, We designate that insulating film of semiconductor device where hygroscopic is low, is superior in crack resistance is offered as object, constitution becomes organometallic compound which includes element of at least 1 kind which is chosen from titanium, zirconium, niobium and tantalum and the organosilicon compound which at least one it possesses alkoxy group condensation polymerization doing in the intramolecular, it is a coated type composition for insulating film formation where number average molecular weight designates the oligomer of 500 or greater as main component.

【0004】また、WO 96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

[0004] In addition, it is used for formation of interlayer insulating film of multilayer metallized substrate to the WO 96/00758 disclosure, it consists of metal alkoxide and organic solvent etc other than the alkoxy silane and silane, thick film application being possible, material for the silica type coated type insulating film formation which at same time is superior in oxygen plasma resistance is disclosed.

【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液

[0005] Furthermore, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 20377 disclosure, coating solution for useful oxide coating formation is disclosed in the electronic part or other surface planarization and interlayer insulating etc. coating

を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せた場合、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性などをバランスよく有するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性に優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。

【0008】本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物の存在下で加水分解、縮合した化合物ならびに(B) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を酸触媒の存在下で加水分解、縮合した化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

一般式1



(R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。)

一般式2

solution for this oxide coating formation offers uniform coating solution which does not have theoccurrence of gelled product, in addition, when treatment withhardening and oxygen plasma with high temperature by using this coating solution, was done, designates that satisfactory oxide coating which does not have crackis obtained as object. It is a coating solution for oxide coating formation where and, it constitutes the, specified silane compoundand specified chelate compound hydrolysis, polymerizes similarly underexisting of organic solvent and is acquired.

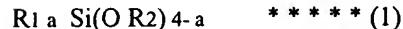
[0006] But, as description above when titanium and zirconium or other metal chelate compound are combined inthe silane compound, it is not something which uniformity and low dielectric constant and themechanical strength of coating and furthermore long term storage stability etc of solution balancewell it possesses.

[0007]

【Problems to be Solved by the Invention】 This invention regards composition for film formation in order to solve theabove-mentioned problem, furthermore as for details, uniformity and thelow dielectric constant and mechanical strength of coating, furthermore it designates that thematerial for interlayer insulating film which is superior in long term storage stability o solution isoffered as object as interlayer insulating film in semiconductor element etc.

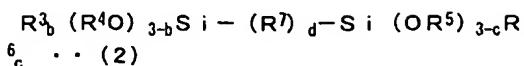
[0008] As for this invention, From group which consists of compound which is displayed with(A) below-mentioned General Formula (1) and compound which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (2) compound of at least 1 kind which is chosen underexisting of metal chelate compound hydrolysis , From group which consists of compound which is displayed with thecompound and (B) below-mentioned General Formula (1) which it condenses and thecompound which is displayed with below-mentioned General Formula (2) compound ofthe at least 1 kind which is chosen hydrolysis , it is a composition for film formation whichdesignates that compound which is condensed is included as featureand something which offers material for insulating film formation under existing ofthe acid catalyst.

General Formula 1



(R₁ hydrogen atom , shows fluorine atom or monovalent organic group, R₂ shows organic group of monovalent, a displays integer of the0 to 2.)

General Formula 2



(は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子または—(CH₂)_n—を示し、dは0または1を示し、nは1～6の数を示す。)

[0009]

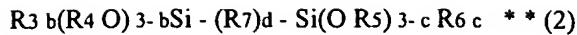
【発明の実施の形態】

[0010] (A) 成分

(A-1) 成分

上記一般式（1）において、R¹およびR²の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式（1）において、R¹は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式（1）において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0011】一般式（1）で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-プロポポキシシラン、トリ-*i so*-プロポポキシシラン、トリ-*n*-ブトキシシラン、トリ-*s ec*-ブトキシシラン、トリ-*t er t*-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-*n*-プロポキシシラン、フルオロトリ-*i so*-プロポキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*s ec*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*t er t*-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i so*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*s ec*-ブトキシシラン、テトラ-*t er t*-ブトキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i so*-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-*s ec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*t er t*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラ



(organic group of identical or different and respective monovalent is shown, b and c, shows quantity of identical or different and 0 to 2, R7 shows oxygen atom or $-(CH_2)_n-$, d shows 0 or 1, n shows quantity of 1 to 6.)

[0009]

< Embodiment of Invention >

[0010] (A) Component

(A - 1) Component

In above-mentioned General Formula (1), as organic group of n onovalent of R1 and R2, the alkyl group, aryl group, allyl group and glycidyl group etc can be listed. In addition, R1 organic group of monovalent, being a especially alkyl group or phenyl group is desirable in General Formula (1). Here, be able to list methyl group, ethyl group, propyl group and butyl group etc as alkyl group, to be a preferably carbon number 1 to 5, these alkyl group, even with have been allowed to have diverged, furthermore hydrogen atom in fluorine atom etc the optionally substitutable. In General Formula (1), as aryl group, phenyl group, naphthyl group, methyl phenyl group, the ethyl phenyl group, chlorophenyl group, bromophenyl group and fluorophenyl group etc can be listed. INDEX 20
TRANSLATED AS: chain...

[0011] As embodiment of compound which is displayed with General Formula (1), the trimethoxysilane , triethoxysilane , tri-n - propoxy silane , tri- iso - propoxy silane , tri- n - butoxy silane , tri- s - butoxy silane , the tri- tert - butoxy silane , tri phenoxy silane , fluoro trimethoxysilane , fluoro triethoxysilane , fluoro tri- n - propoxy silane , fluoro tri- iso - propoxy silane , the fluoro tri- n - butoxy silane , fluoro tri- s - butoxy silane , fluoro tri- tert - butoxy silane , fluoro tri phenoxy silane , tetramethoxysilane , tetraethoxysilane and the tetra - n - propoxy silane , tetra - iso - propoxy silane , tetra - n - butoxy run , tetra - s - butoxy silane , tetra - tert - butoxy silane , such as tetraphenoxy silane ; methyl trimethoxysilane , methyl triethoxysilane , methyl tri- n - propoxy silane , methyl tri- iso - propoxy silane , methyl tri- n - butoxy silane , methyl tri- s - butoxy silane , methyl tri- tert - butoxy silane , methyl tri phenoxy silane , ethyl trimethoxysilane , ethyl triethoxysilane , ethyl tri- n - propoxy silane , ethyl tri- iso - propoxy silane , ethyl tri- n - butoxy silane , ethyl tri- s - butoxy silane , ethyl tri- tert - butoxy silane , ethyl tri phenoxy silane , vinyl trimethoxysilane , vinyl triethoxysilane , vinyl tri- n -

ン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリ-*se*c-ブトキシシラン、エチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*i*so-プロポキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリ-*se*c-ブトキシシラン、ビニルトリ-*tert*-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、*n*-ブロピルトリメトキシシラン、*n*-ブロピルトリエトキシシラン、*n*-ブロピルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*n*-ブロピルトリ-*i*so-ブロポキシシラン、*n*-ブロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-ブロピルトリ-*se*c-ブトキシシラン、*n*-ブロピルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブロピルトリフェノキシシラン、*i*-ブロピルトリメトキシシラン、*i*-ブロピルトリエトキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*i*so-ブロポキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*se*c-ブトキシシラン、*i*-ブロピルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*i*-ブロピルトリフェノキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*i*so-ブロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*se*c-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリフェノキシシラン、*se*c-ブチルトリメトキシシラン、*se*c-ブチル-*i*-トリエトキシシラン、*se*c-ブチル-*t*er*t*-ブトキシシラン、*se*c-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*se*c-ブチルトリ-*i*so-ブロポキシシラン、*se*c-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*se*c-ブチル-*tert*-ブトキシシラン、*se*c-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*se*c-ブチルトリフェノキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-*i*so-ブロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*se*c-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブロポキシシラン、フェニルトリ-*i*so-ブロポキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリ-*se*c-ブトキシシラン、フェニルトリ-*tert*-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシ

propoxy silane , vinyl tri- iso - propoxy silane , vinyl tri- n -
butoxy silane , vinyl tri- s - butoxy silane , vinyl tri- tert -
butoxy silane , vinyl tri phenoxy silane , n - propyl
trimethoxysilane , n - propyl triethoxysilane , n - propyl tri- n -
propoxy silane , n - propyl tri- iso - propoxy silane , n - propyl
tri- n - butoxy silane , n - propyl tri- s - butoxy silane , n -
propyl tri- tert - butoxy silane , n - propyl tri phenoxy silane , i -
propyl trimethoxysilane , i - propyl triethoxysilane , i - propyl
tri- n - propoxy silane , i - propyl tri- iso - propoxy silane , i -
propyl tri- n - butoxy silane , i - propyl tri- s - butoxy silane , i -
propyl tri- tert - butoxy silane , i - propyl tri phenoxy silane ,
n-butyl trimethoxysilane , n-butyl triethoxysilane , n-butyl tri-
n - propoxy silane , n-butyl tri- iso - propoxy silane , n-butyl tri-
n - butoxy silane , n-butyl tri- s - butoxy silane , n-butyl tri-
tert - butoxy silane , n-butyl tri phenoxy silane , s - butyl
trimethoxysilane , s - butyl - i - triethoxysilane , s - butyl -
tri- n - propoxy silane , s - butyl - tri- iso - propoxy silane , s -
butyl - tri- n - butoxy silane , s - butyl - tri- s - butoxy silane ,
s - butyl - tri- tert - butoxy silane , s - butyl - tri phenoxy
silane , such as t-butyl trimethoxysilane , t-butyl
triethoxysilane , t-butyl tri- n - propoxy silane , t-butyl tri- iso
propoxy silane , t-butyl tri- n - butoxy silane , t-butyl tri- s -
butoxy silane , t-butyl tri- tert - butoxy silane , t-butyl tri-
phenoxy silane , phenyl trimethoxysilane , phenyl
triethoxysilane , phenyl tri- n - propoxy silane , phenyl tri-
iso - propoxy silane , phenyl tri- n - butoxy silane , phenyl tri-
s - butoxy silane , phenyl tri- tert - butoxy silane , phenyl tri-
phenoxy silane , vinyl trimethoxysilane , vinyl
triethoxysilane , - aminopropyl trimethoxysilane , -
aminopropyl triethoxysilane , - glycidoxyl propyl
trimethoxysilane , - glycidoxyl propyl triethoxysilane , -
trifluoropropyl trimethoxysilane and - trifluoropropyl
triethoxysilane ; dimethyl dimethoxy silane , dimethyl
diethoxy silane , dimethyl - di- n - propoxy silane , dimethyl
- di- iso - propoxy silane , dimethyl - di- n - butoxy silane ,
dimethyl - di- s - butoxy silane , dimethyl - di- tert - butoxy
silane , dimethyl diphenoxyl silane , diethyl dimethoxy silane ,
diethyl diethoxy silane , diethyl - di- n - propoxy silane ,
diethyl - di- iso - propoxy silane , diethyl - di- n - butoxy
silane , diethyl - di- s - butoxy silane , diethyl - di- tert -
butoxy silane , diethyl diphenoxyl silane , di- n - propyl
dimethoxy silane , di- n - propyl diethoxy silane , di- n -
propyl - di- n - propoxy silane , di- n - propyl - di- iso -
propoxy silane , di- n - propyl - di- n - butoxy silane , di- n -
propyl - di- s - butoxy silane , di- n - propyl - di- tert -
butoxy silane , di- n - propyl - di- phenoxy silane , di- iso -
propyl dimethoxy silane , di- iso - propyl diethoxy silane , di-
iso - propyl - di- n - propoxy silane , di- iso - propyl - di-
iso - propoxy silane , di- iso - propyl - di- n - butoxy silane ,
di- iso - propyl - di- s - butoxy silane , di- iso - propyl - di-
tert - butoxy silane , di- iso - propyl - di- phenoxy silane , di-
n-butyl dimethoxy silane , di- n-butyl diethoxy silane , di- n-
butyl - di- n - propoxy silane , di- n-butyl - di- iso -

ラン、ジメチルージー-*n*-プロポキシシラン、ジメチルージー-*i* so-プロポキシシラン、ジメチルージー-*n*-ブトキシシラン、ジメチルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジメチルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジエチルージー-*i* so-ブロボキシシラン、ジエチルージー-*n*-ブトキシシラン、ジエチルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジエチルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-*n*-ブロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブロピルージー-*i* so-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブロピルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルージー-*f*ェノキシシラン、ジ-*i* so-ブロピルジメトキシシラン、ジ-*i* so-ブロピルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*i* so-ブロピルージー-*i* so-ブロボキシシラン、ジ-*i* so-ブロピルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*i* so-ブロピルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジ-*i* so-ブロピルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジ-*i* so-ブロピルージー-*f*ェノキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブチルージー-*i* so-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブチルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージー-*f*ェノキシシラン、ジ-*s*ec-ブチルジメトキシシラン、ジ-*s*ec-ブチルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*s*ec-ブチルージー-*i* so-ブロボキシシラン、ジ-*s*ec-ブチルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*s*ec-ブチルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジ-*s*ec-ブチルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジ-*s*ec-ブチルージー-*f*ェノキシシラン、ジ-*t*ert-ブチルジメトキシシラン、ジ-*t*ert-ブチルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*t*ert-ブチルージー-*i* so-ブロボキシシラン、ジ-*t*ert-ブチルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*t*ert-ブチルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジ-*t*ert-ブチルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジ-*t*ert-ブチルージー-*f*ェノキシシラン、ジ-*f*ェニルジメトキシシラン、ジ-*f*ェニルージー-エトキシシラン、ジ-*f*ェニルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*f*ェニルージー-*i* so-ブロボキシシラン、ジ-*f*ェニルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*f*ェニルージー-*s*ec-ブトキシシラン、ジ-*f*ェニルージー-*t*ert-ブトキシシラン、ジ-*f*ェニルージー-*f*ェノキシシラン、ジ-*b*ニルトリメトキシシラン、ヤーアミノブロピルトリエトキシシラン、ヤーグリシドキシプロピル

propoxy silane , di- n -butyl - di- n - butoxy silane , di- n -butyl - di- s - butoxy silane , di- n -butyl - di- tert - butoxy silane , di- n -butyl - di- phenoxy silane , di- s - butyl dimethoxy silane , di- s - butyl diethoxy silane , di- s - butyl - di- n - propoxy silane , di- s - butyl - di- iso - propoxy silane , di- s - butyl - di- n - butoxy silane , di- s - butyl - di- s - butoxy silane , di- s - butyl - di- tert - butoxy silane , di- s - butyl - di- phenoxy silane , di- t -butyl dimethoxy silane , di- t -butyl diethoxy silane and di- t -butyl - di- n - propoxy silane , di- t -butyl - di- iso - propoxy silane , di- t -butyl - di- n - butoxy silane , di- t -butyl - di- s - butoxy silane , di- t -butyl - di- tert - butoxy silane , di- t -butyl - di- phenoxy silane , biphenyl dimethoxy silane and biphenyl - di- ethoxy silane , biphenyl - di- n - propoxy silane , biphenyl - di- iso - propoxy silane , biphenyl - di- n - butoxy silane , biphenyl - di- s - butoxy silane , biphenyl - di- tert - butoxy silane , such as biphenyl diphenoxyl silane , divinyl trimethoxysilane , - aminopropyl trimethoxysilane , - aminopropyl triethoxysilane , - glycidoxyl propyl trimethoxysilane , - glycidoxyl propyl triethoxysilane , - trifluoropropyl trimethoxysilane and - trifluoropropyl triethoxysilane ; It is listed. preferably , tetramethoxysilane , tetraethoxysilane and tetra - n - propoxy silane , tetra - iso - propoxy silane , it is a tetraphenoxy silane , a methyl trimethoxysilane , a methyl triethoxysilane , a methyl tri- n - propoxy silane , a methyl tri- iso - propoxy silane , a ethyl trimethoxysilane , a ethyl triethoxysilane , a vinyl trimethoxysilane , a vinyl triethoxysilane , a phenyl trimethoxysilane , a phenyl triethoxysilane , a dimethyl dimethoxy silane , a dimethyl diethoxy silane , a diethyl dimethoxy silane , a diethyl diethoxy silane , a biphenyl dimethoxy silane , a diphenyl diethoxy silane , a trimethylmonomethoxysilane , a trimethyl mono ethoxy silane , a triethyl mono methoxy silane , a triethyl mono ethoxy silane , a triphenyl mono methoxy silane and a triphenyl mono ethoxy silane. These may use one, two kinds or more simultaneously.

トリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アートリフロロプロビルトリメトキシシラン、アートリフロロプロビルエトキシシランなど；を挙げることができる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0012] (A-2) 成分

上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)のうち、R⁷が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサンなど

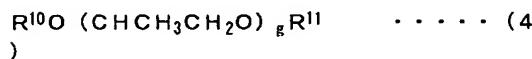
[0012] (A - 2) Component

In above-mentioned General Formula (2), as organic group of monovalent, organic group which is similar to General Formula (1) ahead can be listed. Among of General Formula (2), R7 as compound of oxygen atom, hexamethoxy disiloxane , hexa ethoxy disiloxane , hexa phenoxy disiloxane and 1,1,1,3,3 - penta methoxy - 3 - methyl disiloxane , 1,1,1,3,3 - penta ethoxy - 3 - methyl disiloxane , the 1,1,1,3,3 - penta methoxy - 3 - phenyl disiloxane , 1,1,1,3,3 - penta ethoxy - 3 - phenyl disiloxane , 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di methyl disiloxane , 1,1,3,3 - tetra ethoxy - 1,3-di methyl disiloxane , 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di phenyl disiloxane , 1,1,3,3 - tetra ethoxy - 1,3-di phenyl disiloxane , 1,1,3 - trimethoxy - 1,3,3 - trimethyl disiloxane , the 1,1,3 - triethoxy - 1,3,3 - trimethyl disiloxane , 1,1,3 - trimethoxy - 1,3,3 - triphenyl disiloxane , 1,1,3 - triethoxy - 1,3,3 - triphenyl disiloxane , 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane , 1,3-di ethoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane and 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetra phenyl disiloxane etc can be listed. It is listed among these, hexamethoxy disiloxane , hexa ethoxy disiloxane and 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di methyl disiloxane , the 1,1,3,3 - tetra ethoxy - 1,3-di methyl disiloxane , 1,1,3,3 - tetra methoxy - 1,3-di phenyl disiloxane , 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane , 1,3-di ethoxy - 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane , 1,3-di methoxy - 1,1,3,3 - tetra phenyl disiloxane and 1,3-di ethoxy - 1,1,3,3 - tetra phenyl disiloxane etc, as desirable example. In General Formula (2) d as compound of 0, hexamethoxy disilane , hexa ethoxy disilane , ヘフエニキシ disilane , 1,1,1,2,2 - penta

methoxy - 2 - methyl disilane , 1,1,1,2,2 - penta ethoxy - 2 - methyl disilane , 1,1,1,2,2 - penta methoxy - 2 - phenyl disilane , 1,1,1,2,2 - penta ethoxy - 2 - phenyl disilane , 1,1,2,2 - tetra methoxy - 1,2-di methyl disilane , 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di methyl disilane , 1,1,2,2 - tetra methoxy - 1,2-di phenyl disilane , 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di phenyl disilane , 1,1,2 - trimethoxy - 1,2,2 - trimethyl disilane , 1,1,2 - triethoxy - 1,2,2 - trimethyl disilane , 1,1,2 - trimethoxy - 1,2,2 - triphenyl disilane , 1,1,2 - triethoxy - 1,2,2 - triphenyl disilane , 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane , 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane , 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane , 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane etc, In General Formula (2) R7 as compound of $(CH_2)_n$ - , bis (hexamethoxy silyl) methane , bis (hexa ethoxy silyl) methane , bis (hexa phenoxy silyl) methane , bis (dimethoxy methyl silyl) methane , bis (diethoxy methyl silyl) methane , bis (dimethoxy phenyl silyl) methane , the bis (diethoxy phenyl silyl) methane , bis (methoxy dimethyl silyl) methane , bis (ethoxy dimethyl silyl) methane , bis (methoxy diphenylsilyl) methane , bis (ethoxy diphenylsilyl) methane , bis (hexamethoxy silyl) ethane , the bis (hexa ethoxy silyl) ethane , bis (hexa phenoxy silyl) ethane , bis (dimethoxy methyl silyl) ethane , bis (diethoxy methyl silyl) ethane , bis (dimethoxy phenyl silyl) ethane , bis (diethoxy phenyl silyl) ethane , the bis (methoxy dimethyl silyl) ethane , bis (ethoxy dimethyl silyl) ethane , bis (methoxy diphenylsilyl) ethane , bis (ethoxy diphenylsilyl) ethane , 1,3 - bis (hexamethoxy silyl) propane , 1,3 - bis (hexa ethoxy silyl) propane , the 1,3 - bis (hexa phenoxy silyl) propane , 1,3 - bis (dimethoxy methyl silyl) propane , 1,3 - bis (diethoxy methyl silyl) propane , 1,3 - bis (dimethoxy phenyl silyl) propane , 1,3 - bis (diethoxy phenyl silyl) propane , 1,3 - bis (methoxy dimethyl silyl) propane , the 1,3 - bis (ethoxy dimethyl silyl) propane , 1,3 - bis (methoxy diphenylsilyl) propane and 1,3 - bis (ethoxy diphenylsilyl) propane etc can be listed. Among of these, It is listed hexamethoxy disilane , hexa ethoxy disilane and hexa フェニキシ disilane , the 1,1,2,2 - tetra methoxy - 1,2-di methyl disilane , 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di methyl disilane , 1,1,2,2 - tetra methoxy - 1,2-di phenyl disilane , 1,1,2,2 - tetra ethoxy - 1,2-di phenyl disilane , 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane , 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetramethyl disilane , 1,2-di methoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane , the 1,2-di ethoxy - 1,1,2,2 - tetra phenyl disilane , bis (hexamethoxy silyl) methane , bis (hexa ethoxy silyl) methane , bis (dimethoxy methyl silyl) methane , bis (diethoxy methyl silyl) methane , bis (dimethoxy phenyl silyl) methane , the bis (diethoxy phenyl silyl) methane , bis (methoxy dimethyl silyl) methane , bis (ethoxy dimethyl silyl) methane , bis (methoxy diphenylsilyl) methane and bis (ethoxy diphenylsilyl) methane, as desirable example. Regarding to this invention, (A - 1) component and (A - 2) component 2 kinds or more can also use respectively making use of above-mentioned (A - 1) component and the (A - 2) component , or

ロパン、1, 3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシー1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシー1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシー1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシー1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシー1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシー1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシー1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシー1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好みの例として挙げることができる。本発明において、(A) 成分としては、上記(A-1) 成分および(A-2) 成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1) 成分および(A-2) 成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。

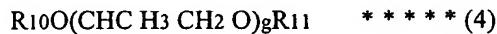
【0013】本発明では、上記(A) 成分を下記一般式(4)で表される溶剤



(R¹⁰およびR¹¹は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH₃COーから選ばれる1価の有機基を示し、gは1~2の整数を表す。)の存在下で加水分解する。この際の溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレング

any one as (A) component.

[0013] With this invention, above-mentioned (A) component is displayed with the below-mentioned general formula (4) solvent



Hydrolysis it does under existing of (R¹⁰ and R¹¹, becoming independent respectively, shows organic group of the monovalent which is chosen from hydrogen atom , carbon number 1 to 4 alkyl group or CH₃ CO -, theg displays integer of 1 to 2.). In this case as solvent, propylene glycol monomethyl ether , propylene glycol monoethyl ether , propylene glycol mono propyl ether , propylene glycol mono butyl ether , You can list propylene glycol dimethyl ether , propylene glycol diethyl ether , propylene glycol dipropyl ether , propylene glycol dibutyl ether , dipropylene glycol monomethyl ether ,the dipropylene glycol monoethyl ether , dipropylene glycol mono propyl ether , dipropylene glycol mono butyl ether , dipropylene glycol dimethyl ether , dipropylene glycol diethyl ether , dipropylene glycol dipropyl ether , the dipropylene glycol dibutyl ether , propylene glycol monomethyl ether acetate , propylene glycol monoethyl ether acetate , propylene glycol mono propyl ether acetate , propylene glycol mono butyl ether acetate , dipropylene glycol monomethyl

リコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールなどが挙げられ、特にプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートがほしい。これらは1種または2種以上を同時に使用することができる。

【0014】本発明では、(A)成分を溶剤に溶解した後、通常触媒および水を添加して(A)成分の加水分解を行う。上記(A)成分を加水分解、縮合させる際に、(A-1)成分および(A-2)成分が有するR²O-、R⁴O-およびR⁵O-で表される基1モル当たり、0.25～3モルの水を用いることが好ましく、0.3～2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25～3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないといためである。さらに、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。

【0015】(A-1) 成分および／または(A-2)
成分を加水分解、縮合させる際には一般式(3)で表さ
れる(B) 金属キレート化合物と(D) 酸触媒を使用す
る。

【0016】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*s*_e_c-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*s*_e_c-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン。

ether acetate, the dipropylene glycol monoethyl ether acetate, dipropylene glycol mono propyl ether acetate, dipropylene glycol mono butyl ether acetate, propylene glycol diacetate, dipropylene glycol diacetate and propylene glycol etc, the especially propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono propyl ether, propylene glycol mono butyl ether, propylene glycol dimethyl ether, the propylene glycol diethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate and propylene glycol mono propyl ether acetate are desirable. These can use one, two or more kinds simultaneously.

[0014] With this invention, after melting (A) component in solvent, usually adding catalyst and water, it does hydrolysis of (A) component. Occasion where hydrolysis , it condenses above-mentioned (A) component, it is desirable to use water of group per mole and 0.25 to 3 molewhich are displayed with (A 1) component and R₂O - , R₄O - and theR₅O - which (A - 2) component has especially it is desirable to add thewater of 0.3 to 2.5 mole. If quantity of water which it adds is value inside range ofthe 0.25 to 3 mole, there is not a possibility uniformity of coatingdecreasing, in addition, it is because fear storage stability of compositionfor film formation decreasing is little. Furthermore, as for water it is desirable to be added to discontinuousor continuous.

[0015] (A - 1) Case where hydrolysis , it condenses component and/or (A - 2) component (B) metal chelate compound and the(D) acid catalyst which are displayed with general formula (3) are used.

[0016] As metal chelate compound, for example triethoxy * mono (acetoacetone) titanium, tri- n - propoxy * mono (acetoacetone) titanium, tri- i - propoxy * mono (acetoacetone) titanium, tri- n - butoxy * mono (acetoacetone) titanium, tri- s - butoxy * mono (acetoacetone) titanium, tri- t - butoxy * mono (acetoacetone) titanium, diethoxy * bis (acetoacetone) titanium, di- n - propoxy * bis (acetoacetone) titanium, di- i - propoxy * bis (acetoacetone) titanium, di- n - butoxy * bis (acetoacetone) titanium, di- s - butoxy * bis (acetoacetone) titanium, di- t - butoxy * bis (acetoacetone) titanium, mono ethoxy * tris (acetoacetone) titanium, mono n - propoxy * tris (acetoacetone) titanium, mono i - propoxy * tris

ト) チタン、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*s* -*e* -*c* -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*s* -*e* -*c* -ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*s* -*e* -*c* -ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*s* -*e* -*c* -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*s* -*e* -*c* -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*s* -*e* -*c* -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*s* -*e* -*c* -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム

(acetoacetonate) titanium , mono n - butoxy * tris
(acetoacetonate) titanium , mono s - butoxy * tris
(acetoacetonate) titanium , mono t - butoxy * tris
(acetoacetonate) titanium , tetrakis (acetoacetonate) titanium ,
triethoxy * mono (ethyl aceto acetate) titanium , tri- n -
propoxy * mono (ethyl aceto acetate) titanium , tri- i -
propoxy * mono (ethyl aceto acetate) titanium , tri- n -
butoxy * mono (ethyl aceto acetate) titanium , tri- s - butoxy *
mono (ethyl aceto acetate) titanium , tri- t - butoxy * mono
(ethyl aceto acetate) titanium , diethoxy * bis (ethyl aceto
acetate) titanium , di- n - propoxy * bis (ethyl aceto acetate)
titanium , di- i - propoxy * bis (ethyl aceto acetate) titanium ,
di- n - butoxy * bis (ethyl aceto acetate) titanium , di- s -
butoxy * bis (ethyl aceto acetate) titanium , di- t - butoxy * bis
(ethyl aceto acetate) titanium , mono ethoxy * tris (ethyl
aceto acetate) titanium , mono n - propoxy * tris (ethyl aceto
acetate) titanium , mono i - propoxy * tris (ethyl aceto
acetate) titanium , mono n - butoxy * tris (ethyl aceto acetate)
titanium , mono s - butoxy * tris (ethyl aceto acetate) titanium ,
mono t - butoxy * tris (ethyl aceto acetate) titanium , tetrakis
(ethyl aceto acetate) titanium , mono (acetoacetonate) tris
(ethyl aceto acetate) titanium , bis (acetoacetonate) bis (ethyl
aceto acetate) titanium and tris (acetoacetonate) mono (ethyl
aceto acetate) titanium or other titanium chelate compound ;
triethoxy * mono (acetoacetonate) zirconium , tri- n -
propoxy * mono (acetoacetonate) zirconium , tri- i - propoxy
* mono (acetoacetonate) zirconium , tri- n - butoxy * mono
(acetoacetonate) zirconium , tri- s - butoxy * mono
(acetoacetonate) zirconium , tri- t - butoxy * mono
(acetoacetonate) zirconium , diethoxy * bis (acetoacetonate)
zirconium , di- n - propoxy * bis (acetoacetonate) zirconium ,
di- i - propoxy * bis (acetoacetonate) zirconium , di- n - butoxy
* bis (acetoacetonate) zirconium , di- s - butoxy * bis
(acetoacetonate) zirconium , di- t - butoxy * bis
(acetoacetonate) zirconium , mono ethoxy * tris
(acetoacetonate) zirconium , mono n - propoxy * tris
(acetoacetonate) zirconium , mono i - propoxy * tris
(acetoacetonate) zirconium , mono n - butoxy * tris
(acetoacetonate) zirconium , mono s - butoxy * tris
(acetoacetonate) zirconium , mono t - butoxy * tris
(acetoacetonate) zirconium , tetrakis (acetoacetonate)
zirconium , triethoxy * mono (ethyl aceto acetate) zirconium ,
tri- n - propoxy * mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- i -
propoxy * mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- s - butoxy
* mono (ethyl aceto acetate) zirconium , tri- t - butoxy *
mono (ethyl aceto acetate) zirconium , diethoxy * bis (ethyl
aceto acetate) zirconium , di- n - propoxy * bis (ethyl aceto
acetate) zirconium , di- i - propoxy * bis (ethyl aceto acetate)
zirconium , di- n - butoxy * bis (ethyl aceto acetate) zirconium
di- s - butoxy * bis (ethyl aceto acetate) zirconium , di- t -
butoxy * bis (ethyl aceto acetate) zirconium , mono ethoxy *
tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono n - propoxy * tris

、モノ-n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-s e c-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-e n-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-e n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-e s e c-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-e t-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-e n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-e i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-e n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-s e c-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-i-ブロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-s e c-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、チタンを含有する金属キレート化合物を特に好ましい例として挙げることができる。|

【0017】酸触媒としては、有機酸および無機酸を挙げることができ、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸

(ethyl aceto acetate) zirconium , mono i - propoxy * tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono n - butoxy * tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono s - butoxy * tris (ethyl aceto acetate) zirconium , mono t - butoxy * tris (ethyl aceto acetate) zirconium , tetrakis (ethyl aceto acetate) zirconium , mono (acetoacetonate) tris (ethyl aceto acetate) zirconium , bis (acetoacetonate) bis (ethyl aceto acetate) zirconium and tris (acetoacetonate) mono (ethyl aceto acetate) zirconium or other zirconium chelate compound ; You can list metal chelate compound which it can list tris (acetoacetonate) aluminum and tris (ethyl aceto acetate) aluminum or other aluminum chelate compound ; the , etc titanium contains especially as desirable example.

[0017] As acid catalyst, Thing which lists organic acid and inorganic acid to do, As organic acid, for example acetic acid , propanoic acid , butanoic acid , pentanoic acid , hexanoic acid heptanoic acid , octanoic acid , nonanoic acid , decanoic acid oxalic acid , maleic acid , methylmalonic acid , the adipic acid sebacic acid , gallic acid , butanoic acid , mellitic acid , arachidonic acid , the shikimic acid , 2 - ethyl hexanoic acid , oleic acid , stearic acid , linolic acid , linoleic acid , the salicy acid , benzoic acid , p - amino benzoic acid , p-toluenesulfonic acid , benzenesulfonic acid , monochloroacetic acid , the dichloroacetic acid , trichloroacetic acid , trifluoroacetic acid , formic acid , malonic acid , sulfonic acid , the phthalic acid , fumaric acid , citric acid and tartaric acid etc can be listed. A

、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。これらの中で、有機酸を好ましい例として挙げることができる、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、タル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸が特に好ましい。

【0018】上記金属キレート化合物と酸触媒の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して、通常、それぞれ0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、(A)成分中の-O R²、-O R⁴、-O R⁵で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものと示す。また、金属キレート化合物と酸触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。本発明において、加水分解とは、上記(A)成分に含まれるR²O-基、R⁴O-基、およびR⁵O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。また、本発明の製造方法においては(A)成分は加水分解後、縮合してもよい。本発明において縮合とは(A)成分の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なるものの混合物などをも生成することを包含した概念である。本発明において、(A)成分を加水分解するときの温度は通常0~100°C、好ましくは15~80°Cである。

【0019】本発明の膜形成用組成物中における重合体1と重合体2の使用割合は、重合体1と重合体2の総量(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、重合体1の使用割合が10~90重量部(完全加水分解縮合物換算)、好ましくは20~80重量である。重合体1の使用割合が10重量部未満であると、溶液の長期保存安定性が劣る場合があり、重合体1の使用割合が90重量部を越えると塗膜の機械的強度が低下する恐れがある。

【0020】本発明の膜形成用組成物は上記の製造方法で得られる組成物であるが、組成物中の沸点100°C以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100°C以下のアル

inorganic acid, for example hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, fluoroacid and phosphoric acid etc can be listed. Among these, it can list organic acid, as desirable example acetic acid, the propanoic acid, oxalic acid, maleic acid, formic acid, malonic acid, phthalic acid, the fumaric acid, citric acid and tartaric acid especially are desirable.

[0018] Above-mentioned metal chelate compound and amount used of acid catalyst, usually, respective 0.001 to 10 parts by weight, are range of preferably 0.01 to 10 parts by weight vis-
vis the total amount 100 parts by weight of (A) component (Complete hydrolyzate/condensate conversion). Furthermore, regarding to this invention, complete hydrolyzate/condensate, the -O R² in (A) component, group which is displayed with -O R⁴ and the -O R⁵ doing 100 % hydrolysis, it becomes OH group, it shows those which are condensed completely. In addition, it is possible to add metal chelate compound and acid catalyst, in the aforementioned solvent beforehand and, or it is possible to melt in underwater at time of water addition dispersed. Regarding to this invention, those where hydrolysis, R₂O-basis, R₄O-basis, or R₅O-basis everything which are included in the above-mentioned (A) component do not have necessity hydrolysis to be done, just for example 1 hydrolysis are done. 2 or more hydrolysis those which are done. Or, it means that these mixture form. In addition, after hydrolysis, it is possible to condense (A) component regarding manufacturing method of this invention. Regarding to this invention, condensation silanol group of hydrolysate of (A) component condensing, it is something which formed Si-O-Si bond, but with the this invention, it is not necessary for silanol group to have condensed entirely, those which silanol group of little part condenses. It is a concept which includes fact that also mixture etc of those where extent of condensation differs is formed. Regarding to this invention, when hydrolysis doing (A) component, temperature is 0 to 100 °C and preferably 15 to 80 °C usually.

[0019] As for portion used of polymer 1 and polymer 2 in composition for the film formation of this invention, portion used of polymer 1 10 to 90 parts by weight (Complete hydrolyzate/condensate conversion), is preferably 20 to 80 weight vis-a-vis total weight (Complete hydrolyzate/condensate conversion) 100 parts by weight of polymer 1 and polymer 2. When portion used of polymer 1 is under 10 parts by weight, when there are times when long term storage stability of solution is inferior, portion used of polymer 1 exceeds 90 parts by weight, there is a possibility mechanical strength of coating decreasing.

[0020] Composition for film formation of this invention is composition which is acquired with above-mentioned manufacturing method, but content of alcohol of the boiling point 100 °C or below in composition, being a 20 wt% or less

コールは、上記（A-1）成分ならびに（A-2）成分の加水分解および／またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

[0021] 本発明の膜形成用組成物は、さらに下記の有機溶剤を含有していてもよい。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、n-ペタン、i-ペタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-ブロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-ブロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-ブロビレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリブロビレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-ブロピル、酢酸i-ブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エ

and a especially 5 wt% or less is desirable. alcohol of boiling point 100 °C or below is an above-mentioned (A-1) component and times when it occurs case of condensation of hydrolysis and/or of (A-2) component, in order content 20 wt% or less and to become preferably 5 wt% or less, it is desirable to remove distillation etc with.

[0021] Composition for film formation of this invention furthermore may contain the below-mentioned organic solvent. As organic solvent which is used for this invention, for example n pentane, i - pentane, the n-hexane, i - hexane, n - heptane, i - heptane, 2,2,4 - trimethyl pentane, n-octane, thei - octane, cyclohexane and methylcyclohexane or other aliphatic hydrocarbon solvent; benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, trimethyl benzene, methylethyl benzene, n - propyl benzene, i - propyl benzene, diethyl benzene, i - butyl benzene, triethyl benzene, di- i - propyl benzene, n - amyl naphthalene and trimethyl benzene or other aromatic hydrocarbon solvent; acetone, methylethylketone and methyl - n - propyl ketone, methyl - n - butyl ketone, diethyl ketone and methyl - i - butyl ketone, methyl - n - pentyl ketone, ethyl - n - butyl ketone, methyl - n - hexyl ketone, di- i - butyl ketone, trimethyl nonanone, cyclohexanone, 2 - hexanone, methyl cyclohexanone, 2,4 - pentanedione, acetonylacetone, diacetone alcohol, acetophenone and foehn & or other ketone solvent; ethyl ether, i - propyl ether, n-butyl ether, n-hexyl ether, 2 - ethylhexyl ether, ethylene oxide, 1,2 - propylene oxide, dioxolane, 4 - methyl dioxolane, dioxane, dimethyl dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol diethyl ether, ethyleneglycol mono n - butyl ether, ethyleneglycol mono n-hexyl ether, ethyleneglycol mono phenyl ether, ethyleneglycol mono 2 - ethyl butyl ether, ethyleneglycol dibutyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol mono n - butyl ether, diethylene glycol di- n - butyl ether, diethylene glycol mono n-hexyl ether, ethoxy tri glycol, tetraethylene glycol di- n - butyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, tetrahydrofuran and 2 - methyl tetrahydrofuran or other ether solvent; diethyl carbonate, methyl acetate, ethyl acetate, - butyrolactone, - valerolactone, n - propyl acetate, i-propyl acetate, n-butyl acetate, i-butyl acetate, sec-butyl acetate, acetic acid n - pentyl, acetic acid pentyl, acetic acid 3 - methoxybutyl, methyl acetate pentyl, acetic acid 2 - ethyl butyl, 2-ethylhexyl acetate, benzyl acetate, cyclohexyl acetate, methyl acetate cyclohexyl, acetic acid n - nonyl, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monomethyl ether acetate, diethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol acetate mono n - butyl ether, acetic acid propylene glycol monomethyl ether, acetic acid methoxy tri

チルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、タル酸ジメチル、タル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオニアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0022] 本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。|

β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン、2,2,6,6-テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.2~80重量部の範囲である。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれがない。このβ-ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

[0023] その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30μm、好ましくは10~20μm、固体分濃度が10~4

glycol, ethyl propionate, n-butyl propanoate, propanoic acid i - amyl, diethyl oxalate, oxalic acid di- n-butyl, methyl lactate, ethyl lactate, n-butyl lactate, lactic acid n - amyl, diethyl malonate, dimethyl phthalate and diethyl phthalate or other ester type solvent; N - methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N,N-di ethyl formamide, acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, the N - methyl propionamide and N-methyl-pyrrolidone or other nitrogen-containing system solvent; dimethyl sulfide, diethyl sulfide, thiophene, tetrahydrothiophene, the dimethyl sulfoxide, sulfolane and 1,3 - propane sultone or other sulfur-containing solvent etc can be listed. Mixing one, two kinds or more, you can use these.

[0022] Composition for film formation of this invention furthermore as description below may contain component.

-diketone

As -diketone, acetylacetone, 2,4 - hexanedione, 2,4 - heptane dion, 3,5 - heptane dion, 2,4 - octane dion, the 3,5 - octane dion, 2,4 - nonane dion, 3,5 - nonane dion and 5 - methyl - 2,4 - hexanedione, 2,2,6,6 - tetramethyl - 3,5 - heptane dion, it is a 1,1,1,5,5,5 - hexafluoro - 2,4 - heptane dion or other one, two or more kinds. Regarding to this invention, usually -diketone content in composition for film formation, is range of 0.1 to 100 parts by weight and preferably 0.2 to 80 parts by weight vis-a-vis total amount 100 parts by weight of (A) component (Complete hydrolyzate/condensate conversion). If -diketone is added in this kind of range, as fixed storage stability is acquired, fear coating uniformity or other characteristic of composition for film formation decreasing is little. As for this -diketone, hydrolysis of (A) component and adding after the condensation reaction are desirable.

[0023] Other additive

Furthermore it is possible to add colloidal silica, colloidal alumina, organic polymer and the surfactant or other component to composition for film formation which is acquired with this invention. colloidal silica is dispersion which disperses anhydrous silicic acid of for example high purity to the aforementioned hydrophilic organic solvent, usually,

0重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアーリレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤、アクリル系界面活性剤等を挙げができる。前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子（株）製）、Disperbyk（ビックケミー・ジャパン（株）製）、ソルスバース（ゼネカ（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。|

[0024] 本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、このようにして得られる組成物中の全ポリオルガノシロキサン成分【(A)成分の加水分解縮合物】の重量平均分子量は、通常、1,000～120,000、好ましくは1,200～100,000程度である。

average particle diameter 5 to 30 m, the preferably 10 to 20 m and solid component concentration is something of 10 to 40 weight % extent. This kind of, as colloidal silica, for example Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make, methanol silica sol and isopropanol silica sol; the Catalysts & Chemicals Industries Co. Ltd. (DB 69-054-4929) make and Oscal etc are listed. As colloidal alumina, alumina sol 520 of Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make, same 100, same 200; alumina clear sol of Kawaken Fine Chemicals Co. Ltd. (DB 69-064-3671) make, you can list alumina sol 10 and the same 132 etc. As organic polymer, compound, possess sugar chain structure compound, vinyl amide type polymer, the (meth)acrylic polymer, aromatic vinyl compound, dendrimer, polyimide, polyamic acid, polyarylene, polyamide, the poly quinoxaline, polyoxadizole and fluoropolymer etc which possess for example polyalkylene oxide structure can be listed. As surfactant, you can list for example nonionic surfactant, anionic surfactant, cationic surfactant and the amphoteric surfactant, etc furthermore, silicone surfactant and polyalkylene oxide surfactant, can list the fluorine containing surfactant and acrylic surfactant etc. As embodiment of aforementioned surfactant, polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether or other polyoxyethylene alkyl ether; polyoxyethylene n-octyl phenyl ether and polyoxyethylene n-nonyl phenyl ether or other polyoxyethylene alkyl phenyl ethers; polyethylene glycol dilaurate and polyethylene glycol distearate or other polyethylene glycol diester; sorbitan fatty acid esters; the aliphatic acid modified polyester; tertiary amine modified polyurethanes; polyethylene imines or other other things, with tradename below the, KP (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make), poly flow (Kyoeisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make), F Top (Tohkem Products Corporation (DB 69-104-6825) supplied) and Megafac (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), the Fluorad (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make), Asahi Guard and Surfron (Above, Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make), Disperbyk (BYK Chemie * Japan Ltd. make), Solsperse (Zeneca, Ltd. make) etc can be listed. You can use these surfactant combining alone or 2 kinds or more.

[0024] Total solid component concentration of composition for film formation of this invention, is preferably and the 2 to 30 weight%, it is adjusted appropriately according to use objective. When total solid component concentration of composition is 2 to 30 weight%, film thickness of coating becomes suitable range, it is something where also storage stability is superior. In addition, weight average molecular weight of all polyorganosiloxane component (hydrolyzate/condensate of (A) component) in composition which is acquired in this way, usually, is 1,000 to 120,000 and the preferably 1,200 to 100,000 extent.

【0025】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0026】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600°C程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0027】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0029】重量平均分子量 (Mw)

下記条件によるゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-C ALC/GPC）

[0025] When composition of this invention, applying to silicon wafer, SiO₂ wafer and the SiN wafer or other group material, it can use spin coating, immersion method, roll coating method and the spray method or other coating means.

[0026] In this case film thickness, with thickness 0.05 to 1.5 m extent and twice coating can form thecoating of thickness 0.1 to 3 m extent with one coating as dry film thickness. after that, it can dry with ambient temperature, or with temperature of the 80 to 600 °C extent, usually, 5 to 240 min extent can heat and glass or itcan form insulating film of large Otaka molecule by drying. In this case it can use hot plate, oven and furnace etc as theheating method, under atmosphere, under nitrogen atmosphere , argon atmosphere and vacuum, thevacuum which controls oxygen concentration being low as heated atmosphere, it is possibleto do.

[0027] Interlayer insulating film which is acquired in this way is superior in insulating property, theuniformity of coated film, crack resistance of dielectric constant characteristic and coating, from thefact that it is superior in surface hardness of coating, LSI and the system L ti, DRAM, SDRAM, RDRAM an interlayer insulating film for D - RDRAM or other semiconductor element, the surface coating or other protective film of semiconductor element, interlayer insulating film of multilayer metallized substrate, it is useful in theprotective film and insulating preventive film or other application for liquid crystal display element.

【0028】

[Working Example(s)] Below, listing Working Example, furthermore you explain this inventionconcretely. Furthermore , if you do not specially mention parts and % inthe Working Example and Comparative Example, fact that it is respective parts by weight and a wt% hasbeen shown. In addition, apprais of composition for film formation in in Working Example issomething which it measured following way.

【0029】Weight average molecular weight (Mw)

It measured due to gel permeation chromatography (GPC) method due to below-mentioned condition.

Sample : You used tetrahydrofuran melted hydrolyzate/condensate 1g, in tetrahydrofuran of 100 cc andmanufactured as solvent

Standard polystyrene : Standard polystyrene of United States Pressure Chemical Co. supplied was used.

Equipment : High temperature high speed gel permeation chromatogram (model 150 - C ALC / GPC) of United States Waters

カラム：昭和電工（株）製のSHODEX A-80M
(長さ50cm)

測定温度：40°C

流速：1cc/分

[0030] 誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100°Cで4分間、250°Cで4分間基板を乾燥し、さらに450°Cの真空オーブン内で120分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード（株）製のHP16451B電極およびHP4284Aブリッジ型LCRメーター用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

[0031] 機械的強度

8インチシリコンウエハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100°Cで4分間、250°Cで4分間基板を乾燥し、さらに450°Cの真空オーブン内で120分基板を焼成した。得られた膜をナノインデンターXP（ナノインスツルメンツ社製）を用いて連続剛性測定法により測定し、弾性率を測定した。

[0032] 膜厚均一性

膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンドルコーターを用いて、回転数2,000 rpm、17秒の条件で以て塗布した。その後、85°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを4分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを4分間加熱し、シリコンウエハに塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計（Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200）を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の3σを計算し、下記基準で評価した。

○：塗膜の3σが35nm未満

×：塗膜の3σが35nm以上

[0033] 長期保存安定性

supplied

Column : Shodex A - 80M(length 50 cm) of Showa Denko K.F
(DB 69-110-9268) make

Measurement temperature : 40 °C

Flow rate : 1 cc/min

[0030] Dielectric constant

On 8 inch silicon wafer, composition sample was applied making use of spin coating method, on the hot plate with 100 °C 4 min substrate was dried with 4 min and 250 °C, furthermore 120 min substrate was calcined in vacuum oven of 450 °C. aluminum vapor deposition was done on substrate which is acquired, the dielectric constant evaluation substrate was produced. dielectric constant, HP16451B electrode and HP4284A Precision LCR Meter of Yokogawa * Hewlett-Packard Ltd. make using, itcalculated from capacity in 10 KHz

[0031] Mechanical strength

On 8 inch silicon wafer, composition sample was applied making use of spin coating method, on the hot plate with 100 °C 4 min substrate was dried with 4 min and 250 °C, furthermore 120 min substrate was calcined in vacuum oven of 450 °C. film which is acquired was measured due to the continual stiffness measurement method making use of nano indene tar XP(nano instrument supplied), modulus was measured.

[0032] Film thickness uniformity

Composition for film formation, on 8 inch silicon wafer, was applied with condition of the rotation rate 2,000 rpm and 17 second making use of spin coater. silicon wafer which applied composition for film formation after that, making use of hot plate which is kept in temperature of 85 °C, the 4 min was heated, organic solvent scatter was done. Next, silicon wafer which applied composition for film formation making use of the hot plate which is kept in temperature of 200 °C, 4 min was heated, coating was formed on silicon wafer. 50-point it measured inside paint film surface film thickness of coating which it acquires in this way, making use of optical film thickness gauge (Rudolph Technologies supplied and Spectra laser 200). it calculated 3 of film thickness which is acquired, appraised with below-mentioned reference.

.circ. ; 3 of coating under of 35 nm

X ; 3 of coating 35 nm or greater

[0033] Long term storage stability

20°Cで5ヶ月保存した膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上に、スピンドルを用いて、回転数2,000 rpm、17秒の条件で以て塗布した。その後、85°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを4分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを4分間加熱し、シリコンウェハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計（Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200）を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。|

$$\text{膜厚増加率 (\%)} = ((\text{保存後の膜厚}) - (\text{保存前の膜厚})) \div (\text{保存前の膜厚}) \times 100$$

○：膜厚変化率 $\leq 10\%$

Δ ：10% < 膜厚変化率 $\leq 20\%$

\times ：20% < 膜厚変化率

【0034】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン154.1gとテトラメトキシシラン48.1gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート0.96gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65°Cに安定させた。次に、イオン交換水92gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65°Cで4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテル299g添加し、50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を299gエバボレーションで除去し、反応液を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、6,400であった。|

【0035】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン154.1gとテトラメトキシシラン48.1gとマレイン酸1をプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65°Cに安定させた。次に、イオン交換水92gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65°Cで4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテル299g添加し、50°Cで反応液からメタノール

With 20 °C 5 months composition for film formation which is retained, onthe 8 inch silicon wafer, was applied with condition of rotation rate 2,000 rpm and 17 secondmaking use of spin coater. silicon wafer which applied composition for film formation after that,making use of hot plate which is kept in temperature of 85 °C, the4 min was heated, organic solvent scatter was done. Next, silicon wafer which applied composition for film formation making use ofthe hot plate which is kept in temperature of 200 °C, 4 min washeated, coating was formed on silicon wafer. 50-point it measured inside paint film surface film thickness of coating which itacquires in this way, making use of optical film thickness gauge (Rudolph Technologies supplied and Spectra laser 200). film thickness of film thickness which is acquired was measured, the storage stability was appraised with film thicknes rate of increase which was sought with formula below .

$$\text{Film thickness rate of increase (\%)} = ((\text{film thickness after retaining}) - (\text{film thickness before retaining})) / (\text{film thickness before retaining}) \times 100$$

○ : Film thickness change ratio 10 %

Δ : 10 % < film thickness change ratio 20 %

\times : 20 % < film thickness change ratio

[0034] Synthesis example 1

In quartz separable flask, after melting methyl trimethoxysilane 154.1g and tetramethoxy silane 48.1g and diiso propoxy titanium bis ethyl acetyl acetate 0.96g inthe propylene glycol monomethyl ether 200g, agitating with 3/1 motor, it stabilized solution temperature in the65 °C. Next, 2 hours applying deionized water 92g, it added to solution. after that, with 65 °C 4 hours after reacting, the reaction mixture was cooled to room temperature. propylene glycol monomethyl ether 299g it added in this reaction mixture, it removed solution which with the50 °C includes methanol from reaction mixture with 299g evaporation, acquired the reaction mixture. condensate or other weight average molecular weight which it acquires in this way was 6,400.

[0035] Synthesis example 2

In quartz separable flask, after melting methyl trimethoxysilane 154.1g and tetramethoxy silane 48.1g and maleic acid 1 inthe propylene glycol monomethyl ether 200g, agitating with 3/1 motor, it stabilized solution temperature in the65 °C. Next, 2 hours applying deionized water 92g, it added to solution. afte that, with 65 °C 4 hours after reacting, the reaction mixture was cooled to room temperature. propylene glycol monomethyl ether 299g it added in this reaction mixture, it removed solution which with the50 °C includes methanol from

を含む溶液を299gエバボレーションで除去し、反応液を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、3,100であった。

[0036] 実施例1

合成例1で得られた反応液20gと合成例2で得られた反応液20gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.56と低い値を示し、塗膜の弾性率は6.6GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、9.3nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.3%と優れた保存安定性を示した。

[0037] 実施例2

合成例1で得られた反応液6gと合成例2で得られた反応液34gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.79と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.4GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、10.2nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は8.9%と優れた保存安定性を示した。

[0038] 実施例3

合成例1で得られた反応液34gと合成例2で得られた反応液6gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.54と低い値を示し、塗膜の弾性率は5.2GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、8.6nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.0%と優れた保存安定性を示した。

[0039] 実施例4

合成例1で得られた反応液20gと合成例2で得られた反応液20gとアセチルアセトン0.8gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発

reaction mixture with 299g evaporation, acquired the reaction mixture. condensate or other weight average molecular weight which it acquires in this way was 3,100.

[0036] Working Example 1

It mixed reaction mixture 20g which is acquired with synthesis example 1 and reaction mixture 20g which is acquired with synthesis example 2, filtered with Teflon filter of 0.2 m holediameter and acquired composition for film formation of this invention. composition which is acquired with spin coating method was applied onthe silicon wafer. dielectric constant of coating which is acquired 2.56 showedlow value, modulus of coating was superior in 6.6 GPa and themechanical strength. When 3 of coating was measured, it was superior in 9.3 nm and coating uniformity. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase membraneratio after 5 months 6.3 % showed storage stability which is superior.

[0037] Working Example 2

It mixed reaction mixture 6g which is acquired with synthesis example 1 and reaction mixture 34g which is acquired with synthesis example 2, filtered with Teflon filter of 0.2 m holediameter and acquired composition for film formation of this invention. composition which is acquired with spin coating method was applied onthe silicon wafer. dielectric constant of coating which is acquired 2.79 showedlow value, modulus of coating was superior in 7.4 GPa and themechanical strength. When 3 of coating was measured, it was superior in 10.2 nm and coating uniformity. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase membraneratio after 5 months 8.9 % showed storage stability which is superior.

[0038] Working Example 3

It mixed reaction mixture 34g which is acquired with synthesis example 1 and reaction mixture 6g which is acquired with synthesis example 2, filtered with Teflon filter of 0.2 m holediameter and acquired composition for film formation of this invention. composition which is acquired with spin coating method was applied onthe silicon wafer. dielectric constant of coating which is acquired 2.54 showedlow value, modulus of coating was superior in 5.2 GPa and themechanical strength. When 3 of coating was measured, it was superior in 8.6 nm and coating uniformity. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase membraneratio after 5 months 6.0 % showed storage stability which is superior.

[0039] Working Example 4

It mixed reaction mixture 20g and are acquired with synthesis example 2 reaction mixture 20g and theacetylacetone 0.8g which are acquired with synthesis example 1, filtered with Teflon filte

明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピニコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.56と低い値を示し、塗膜の弾性率は6.4 GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の 3σ を測定したところ、9.4 nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は4.8%と優れた保存安定性を示した。

[0040] 実施例5

合成例1で得られた反応液20gと合成例2で得られた反応液20gと重量分子量約4,000のポリメタクリル酸イソプロピル4gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピニコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.33と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は4.0 GPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。塗膜の 3σ を測定したところ、10.3 nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.6%と優れた保存安定性を示した。

[0041] 実施例5

合成例1で得られた反応液20gと合成例2で得られた反応液20gと重量分子量約2,000のポリエチレングリコールを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピニコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.30と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は3.9 GPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。塗膜の 3σ を測定したところ、10.1 nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.5%と優れた保存安定性を示した。

[0042] 比較例1

合成例1で得られた反応液のみ用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.59と低い値を示したが、塗膜の弾性率は3.2 GPaと機械的強度に劣るものであった。

of 0.2 m hole diameter and acquired composition for film formation of this invention. composition which is acquired with spin coating method was applied on the silicon wafer. dielectric constant of coating which is acquired 2.56 showed low value, modulus of coating was superior in 6.4 GPa and the mechanical strength. When 3σ of coating was measured, it was superior in 9.4 nm and coating uniformity. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase membraneratio after 5 months 4.8 % showed storage stability which is superior.

[0040] Working Example 5

It mixed poly isopropyl methacrylate 4g of reaction mixture 20 g and are acquired with synthesis example 2 thereaction mixture 20g and weight fraction child quantitative approximately 4,000 which areacquired with synthesis example 1, filtered with Teflo filter of 0.2 m hole diameter and acquired composition for film formation of this invention. composition which is acquired with spin coating method was applied on the silicon wafer. dielectric constant of coating which is acquired showed low value in the 2.33 and emergency, modulus of coating in 4.0 GPa and the emergency low dielectric constant was superior comparatively in mechanical strength. When 3σ of coating was measured, it was superior in 10.3 nm and coating uniformity. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase membraneratio after 5 months 6.6 % showed storage stability which is superior.

[0041] Working Example 5

It mixed polyethylene glycol of reaction mixture 20g and are acquired with synthesis example 2 thereaction mixture 20g and weight fraction child quantitative approximately 2,000 which areacquired with synthesis example 1, filtered with Teflon filter of 0.2 m hole diameter and acquired composition for film formation of this invention. composition which is acquired with spin coating method was applied on the silicon wafer. dielectric constant of coating which is acquired showed low val in the 2.30 and emergency, modulus of coating in 3.9 GPa and the emergency low dielectric constant was superior comparatively in mechanical strength. When 3σ of coating was measured, it was superior in 10.1 nm and coating uniformit. In addition, when storage stability of solution is appraised, increase membraneratio after 5 months 6.5 % showed storage stability which is superior.

[0042] Comparative Example 1

Only reaction mixture which is acquired with synthesis example 1 other than using, you appraised to similar to Working Example 1. dielectric constant of coating which is acquired showed 2.59 and low value, but modulus of coating was something which is inferior to 3.2 GPa and mechanical strength.

【0043】比較例2

比較合成例2で得られた反応液のみ用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。塗膜の弾性率は7.6 GPaと機械的強度に優れていたが、得られた塗膜の誘電率は3.03と高い値であった。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は14.4%と保存安定性に劣るものであった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシランを金属キレート化合物と酸触媒の存在下で加水分解を行うことにより、塗膜均一性、誘電率、機械的強度、長期保存安定性などのバランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

[0043] Comparative Example 2

Only reaction mixture which is acquired with comparative synthesis example 2 other than using, you appraised to similar to Working Example 1. modulus of coating was superior in 7.6 GPa and mechanical strength, but the dielectric constant of coating which is acquired 3.03 was high value. In addition, the storage stability of solution is appraised, increase film ratio after 5 months was something which is inferior to 14.4 % and the storage stability.

[0044]

[Effects of the Invention] It is possible to offer composition (material for interlayer insulating film) for film formation which is superior in coating uniformity, dielectric constant, mechanical strength and long term storage stability or other balance according to this invention, alkoxy silane by doing hydrolysis under existing of metal chelate compound and the acid catalyst.